⑲ 日本 国特 許 庁 (JP)

① 特許出願公開

平2-235982 ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

®int.Cl.⁵		識別記号	庁内整理番号	❸公開	平成2年(199	0)9月18日
C 09 K	3/30 3/00.	111.	7106-4H 6779-4H		* * * * * * * * * * * * * * * * * * * *	•
C 11 D	7/50		6779-4H ×	-t- 6*-t-1> ' E	*-1	(A . a ====1)
			審査請求	米請 來 語	請求項の数 3	(全10貝)

Q発明の名称 C₂-C₅ポリフルオロアルカン噴射剤

②特 願 平2-22325

②出 願 平2(1990)2月2日

1989年2月4日30西ドイツ(DE)30P3903336.8 優先権主張

ドイツ連邦共和国デー5063オフエラート2・ビユツシヤー

クラウスーデイータ 個発 明 者 ー・ゾマーフエルト ヘフヘン 11

個発 明 者

ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ロツゲンドルフシュ ピルヘルム・ランベル

トラーセ 61. ⑫発 明 者 デイートマル・ビーレ ドイツ連邦共和国デー4030ラテインゲン6・ポイテナーシ ユトラーセ 13

フエルト

パイエル・アクチエン ⑪出 願 人

ゲゼルシヤフト 個代 理 人 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

1. 発明の名称

С 3 - С 3 ポリフルオロアルカン噴射剤

2. 特許請求の範囲

1.噴霧されるべき物質と放噴霧されるべき物 質を含むスプレーを形成することができる噴射剤 を含有して成り、缺噴射剤が、式、

C X . - C Y . - R

式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、 Y 基の各々は独立に水素、フッ素又はCF gを 喪し、

RILCH . F. CHF ., CH ., CF ., CF . - CH1, CF1CH1F, CH1-CH1, CH1C H :- C H ,、又は- C H (С H ,) - C H ,を摂し、

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2 個のファ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで 皮ることを特徴とする噴霧可能な組成物。

2. 噴射剤の存在下にブラスチックを発泡させ

ることより成るプラスチック発泡体組成物を形成 する方法において、該唆射剤が、式、

C X .- C Y .- R

ドイツ連邦共和国レーフエルクーゼン(番地なし)

式中,

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、 Y 基の各々は独立に水素、ファ素又は C F sを 表し、

RHCHIF, CHF, CH, CF, CF, - CH . CF . CH . F . CH . - CH . CH . C н,-Сн,、又は-СН(СН,)-СН,を表し、 上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2. 個のフッ素原子を含む、 のポリフルオロアルカン少なくとも1種を含んで

皮ることを特徴とする方法。 '3'. 式、

 $C X_1 - C Y_1 - R$

式中、

X基の各々は独立に水套又はフッ葉を表し、 Y 基の各々は独立に水素、フッ素又は C F i を 喪し、

特開平 2-235982(2)

R は C H , F , C H F , C H , C F , C F , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C

上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2 個のファ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも1種、又は前 記ポリフルオロアルカン少なくとも1種と慣用の 噴射剤又は脱油剤及び洗浄剤との混合物を含んで 成ることを特徴とする、電気工業に有用な脱油剤 又は洗浄剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特にエーロゾル用及びプラスチック 発泡体の製造用の噴射剂又は発泡剤(propellants) (以後の記載及び特許請求の範囲の記載において は単に噴射剤と言う)として及びプラスチック発 泡体の製造における発泡剤として少なくとも2個 のフッ素原子を含むCューCュポリフルオロアルカ ンの使用に関する。

上記の目的に噴射剤としてフルオロクロロ炭化 水素、例えば、トリクロロフルオロメタン、ジク

-3-

H,-CH,、又は-CH(CH,)-CH,を表し、 式(I)のポリフルオロアルカンは少なくとも 2個のフッ変原子を含む、

のポリフルオロアルカンは噴射剤として有利に使 用することができることを見出だした。

式(I)のこれらのポリフルオロアルカンは3-7個、好ましくは4-6個のファ繁原子を含有するのが好ましい。

更に、CX,基がCF,、CHF,又はCH,を喪し、CY,基がCH,、CHF、CF,又はC(CF,)H基を要す式(I)のポリフルオロアルカンが好ましい。

本発明に従う使用には、 X 3、 Y 2及び R が表 I に記載した組み合わせで示される式(1)の化合物が特に好ましい。

ロロジフルオロメタン、及びトリクロロフルオロエタンを使用することは知られている。もっと最近の研究によると、慣用の質別剤の塩素分は地球の大気のオゾン層を損傷する[ジェー・エフ・デー・ミルズ(J.F.D.Nills)、セル・ポリマ(Cell Polyn)、5、3 4 3(1 9 8 7)及びエフ・エス・ローランド(F.S.Roviend)等、ネイチャー(NaTURE) 2 2 9、8(1 9 7 4)参照]。この理由から製造されるフルオロクロロ炭化水素の量に制限が設けられた。故に塩素を含まない質別剤の要求が起こってきた。

本出願人は、式

式中、

同じ炭素原子上に位置した基×は水素及び/又はフッ素を表し、

同じ炭素原子上に位置した基Yは、水素、フッ 素及び/又はCF」を表し、

R M C H , F , C H F , C H , C F , C F , C F , C H , C C H , C C H , C H , C H , C H , C

-4-

<u>表</u>

χ,	у,	R
F,	Н 2	CH 2 F
F,	HF	CH 2 F
F,	Н 2	CHF 2
HF.	F z	CH . F
F,	HF	CH 3
На	F ₂	CH,
F,	F.	CF 2 - CH 3
F,	HF	CF 2 - CH 3
F,	H :	CF:-CFH:
F.	Ha.	CH a - CH a ·
. Н з	F:	CF CH .
F ₃	Н.	CF 2 - CH 3
F,	HCF 1	CH,
F,	Н.	CH a - CH a - CH a
F,	н.	-CH(CH,)-CH,
F ₃	Н 3	CF:

本発明に従って使用するポリフルオロアルカン

特開平 2-235982(3)

を製造する方法は知られている[例えば、ズール ナル·オルガニチェスコイ・キミー(Zh.Org.Khim)、 1980, 1401-1408 RU1982, 9 4.6及び!168:ズールナル・オルガニチェス コイ・キミー・1988、1558;ジャーナル・ オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・パーキン・ 1 (J.Chem. Soc. Perk 1). 1 9 8 0 . 2 2 5 8 ; 2 + ーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイエティ・パ ーキン・トランザクション、 2 (J.Cham.Soc.Park. Trans 2)、1983、1713;ケミカル・ソサ イエティ(Chem.Soc)、1949、2860;ズー ルナル・アナリティチェスコイ・キミー(Zh.Ānal. Khim), 1981, 36(6), 1125; 2+-+ ル・オブ・フルオリン・ケミストリー(J.Fluorin e Chem)、<u>1 9 7 9</u>、3 2 5 :イズベスチャ・アカ デミー・ナウク・エス・エス・エス・アール・シ リーア・キミチェスカイア(Izv.Akad.Nauk.SSSR. Ser.Khin)、1980、2117(ロシア語);ロス ツ・ケム(Rosz.Chem)、<u>1 9 7 4</u>(4 8);ジャーナ ル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ

-7-

観遊において、噴射剤は熱絶酸気泡ガスとしても 作用することができる。これは本発明に従って使 用する噴射剤についても含える。

本発明に従って使用する 政射 利は、例えば、イソン アネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル及びフェノールーホルムアルデヒド縮合物をベースとする 発泡体の 製造に使用することができる。これらは、好ましくはイソンアネートをベースとする 死力である。 では、好ましくはイソンアネートをベースとする 硬質発泡 はいらはイソンアネートをベースとする 硬質発泡 体の製造に特に好ましい。

イソシアネートをベースとする発泡体の製造はそれ自体公知でありそして例えば西ドイツ公開公報第1.694.142号、第1.694.215号及び第1.720.768号並びに、ビーベーグ及びヘフトレン(Viewer and Hochtlen)編、カール・ハンサー・フェルラーグ(Carl Hanser Verlag)、クンストストッフーハンドブック(Kunststoff-Handbuch)第74巻、ポリクレダン、及びジー・エルのdbuch)第74巻、ポリクレダン、及びジー・エル

(J.A.C.S.)、<u>67</u>、1195(1945)、<u>72</u>、 3577(1950)及び<u>76</u>、2342(195 4)參照]。

本発明に従って使用する噴射剤は、特にエーロ ゾル及びブラスチック発泡体の製造に適している。 式(1)の個々の成分、式(1)の化合物の混合物及 び式(1) の化合物と慣用の噴射剤との混合物を この目的に使用することができる。式(1)の個々 の化合物又は式(1)の化合物の混合物が好ましい。

舒適なエーロゾルは、化粧品及び医薬用に使用されるエーロゾル、例えば、脱臭エーロゾル、依せん息スプレー及び液体プラスタースプレーである。本発明に従って使用する噴射剤を用いるエーロゾルは、この噴射剤が不活性であり、そして塩素を含んでいないので対応する量の本発明に従う噴射剤によって地球大気のオゾン層が不利な影響を受けることはないということにより特徴付けられる。

噴射剤を使用してブラスチック発泡体を製造する力法は一般に知られている。独立気泡発泡体の

-8-

テル、カール・ハンサー・フェルラーグ、ムニァ ヒ、ビエンナ(G.Oortel, Carl Hanser Verlag, M unich, Vienna)によるこの巻の新版に記載されて いる。

これらの発泡体は、主として、ウレタン及び/ 又はイソシアスレート及び/又はアロフィネート 及び/又はウレットジオン(uretdione)及び/又 は尿素及び/又はカルポジイミド基を含有して皮 る発泡体である。

本発明に従う噴射剤を使用してイソシアネート をベースとする発泡体の製造には下記のものを使 用することができる。

a) 出発成分として、脂肪族、環状脂肪族、汚香脂肪族、汚香族及び複素環ポリイソシアネート、例えば、ダブリュ・ジーフケン(Y. Siefken)によりジュスツス・リービッヒズ・アンナーレン・デル・ヘミー(Justus Liebigs Annalen der Chemie)、562、75-136頁に記載のポリイソシアネート、例えば、式、

Q (N C O)n

特開平 2-235982(4)

式中、

nは2-4、好ましくは2-3を表し、

Qは、2-18個、好ましくは6-10個の校業原子の脂肪核炭化水素蒸、4-15個、好ましくは5-10個の炭素原子の環状脂肪族炭化水素 基、6-15個、好ましくは6-13個の炭素原子の芳香族炭化水素蒸、又は8-15個、好ましくは8-15個、好ましくは8-15個、好まし

のポリイソシアネート、例えば、西ドイツ公開公報祭2,832,253号、10-11頁に記載のようなポリイソシアネート。特に好ましいものは、通常は、技術上容易に入手可能なポリイソシアネート、例えば、2、4-及び2.6-トルイレンジイソシアネート並びに、これらの異性体の混合物("TDI")の混合物:ポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート、例えば、アニリンーホルムアルデヒド絡合、その彼のホスゲンによる処理により得られるもの("粗製 MDI")及びカルボジイミド茲、ウレタン茲、アロファネート茲、イ

-11-

てそれ自体知られておりそして、例えば、 匹ドイッ公開公報第2,832,253号、 11-18頁に開示されている。

c)場合により、イソシアネートに対して反応性の少なくとも2個の水素原子を有しそして32-399の分子量の化合物を更なる出発成分として使用することができる。この場合にも、ヒドロキシルがインとは、アミノ 基を含む化合物、好ましくは、ヒドロキシル 基を含む化合物、好まとした合物は、 類 延長 利又は 実調 利として使用される 化合物であることが理解される。これらの化は、イソシアネートに対して反応性の通常2-8個、好ましくは2-4個の水 業原子を有する。 適当な例が西ドイン公開な 段 第 2.832.253号、19-20頁に関示されている。

d)場合により慣用の質射剤及び絶縁ガスとの配合物として、質射剤及び絶縁ガスとしての式(I)の1種のポリフルオロアルカン又はいくつかのポリフルオロアルカン。

ソシアスレート 基、尿素 基又は ピウレット 基を含む ポリイソシアネート ("変性 ポリイソシアネート")、特に 2 . 4 - 及び/又は 2 . 6 - トルイレン ジイソシアネート及び 4 . 4 '- 及び/又は 2 . 4'-ジフェニルメサンジイソシアネート由来の変性 されたポリイソシアネートである。

b)出発成分は、更に、イソシアネートに対して 反応性の少なくとも2個の水素原子を含む通常4 00-10.000の分子量の化合物であることができる。これらの化合物としては、アミノ、チ オ又はカルボキシル蓋を含有する化合物の他に、 好ましくは、ヒドロキシル基を含有する化合物、 特に、2-8個のヒドロキシル基を含む化合物、 特に、1.000-6.000、好ましくは、2. 0.00-6.000の分子量の化合物、例えば、 少なくとも2個、通常2-8個、好ましくは2-6個のヒドロキシル基を含むポリエーテル及びポリカーボネート及びポリエステル並びにポリカーボネート及びポリエステルアミドが挙げられる。これらの化合物は均質 ポリウレタン及び気泡ボリウレタンの製造につい

-12-

e)場合により、他の助剤及び添加剤を同時に使用することができる。例えば、

噴射剤として水及び/又は他の高度に揮発性の 有機物質、

成分b)を基準として10重量%以下のそれ自体公知の型の付加触媒、

乳化剤及び発泡体安定剤などの表面活性 監加剤、 反応遅延剤、例えば、塩化水素酸又は 有機酸ハ ライド、及び、それ自体公知のタイプの 気泡調節 剤、例えばパラフィン又は脂肪アルコール又はジメチルポリシロキサン並びにそれ自体公知の類料 又は染料及び他の難燃剤、例えばトリクレジルホスフェート、老化に対する安定剤及び耐候性安定 剤、可飽剤及び静菌剤及び静バクテリア剤及び充 填剤、例えば、阪酸パリウム、ケイソウ土、カーポンプラック又はホワイティング。

場合により同時に使用されるべき姿面活性剤、 気泡調節剤、反応遅延剤、安定剤、原燃剤、可塑 剤、染料、充填剤、静菌剤、静パクテリア剤の他 の例並びにこれらの動加剤の使用及び作用に属す

特開平 2-235982(5)

る詳細は、クンストストッフハンドブック、第7 地、ビーブェーグ及びヘヒトレン編、カール・ハ ンサー・フェルラーグ、ムニッヒ、1966、例 えば、103-113頁、に記載されている。

イソシアネートをペースとする発泡体はそれ自 体公知の方法で製造することができる。

ポリクレタンプラスチックの製造は、例えば、下記の如くして行うことができる。反応体を、それ自体公知の一段階法、プレポリマー法又はセミブレポリマー法により反応させる。例えば米国特許第2.764.565号に開示されているブラント機械が使用されることが多い。本発明に関して同様に適切な加工ブラントは、クンストストッフハンドブック、第17世光、ピーブェーグ及びヘムニッと、1966、例えば、121-205頁、に記載されている。

本発明に従って、冷硬化発泡体を製造すること も可能である(英国特許第1,162,517号、 西ドイツ公開公報第2,153,086号参照)。

-15-

(1)の個々の化合物、式(I)の化合物と慣用の脱 クリース制及び洗浄剤との混合物を使用すること ができる。

実施例1

サッカロース、プロビレングリコール及び水の 格液にプロビレンオキシドを付加して得られるヒ ドロキシル価380のポリエーテル100s、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2 g.

水3.88、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン 3 gを混合した。 この混合物 1 0 0 gを実験室用撹拌器を使用し で噴射剤としての1、1、1、3、3、3、3 ーヘキサフ ルオロー 2 ーメチルブロバン 1 5 gと完全に混合

この混合物を粗製 4、4′ ージイソシアナトジフェニルメタン 1 5 2 gと共に発泡させた。硬質のポリウレタン発泡体が得られた。

-17-

発向及び物理的データ

誘導時間

(s) :10

発泡体は、それ自体公知のブロック発泡又は二 重コンペヤベルト法によっても製造することがで きる。

本発明に従って得られる製品は、例えば屋根絶 緑用の絶縁パネルとして使用することができる。

発泡体製造においては、本発明に従う噴射剤は 各場合に発泡体を基準として例えば1-30重量 %、肝ましくは2-10重量%の量で使用するこ

同様な又は実質的に同一の気泡構造の慣用の発泡体と比較して、本発明に従って使用する噴射剤により製造される発泡体は、それらの製造、使用及び廃棄に際して、対応する量の本発明に従う噴射剤によっては地球の大気のオゾン層に悪影響をもはや及ぼさないことにより区別される。

式(I)のポリフルオロアルカン類は、 更に電気工業での脱グリース剤及び洗浄剤として使用することができる。 好ましいものとして前記したポリフルオロアルカンがこの目的にとって好ましい。この場合も又、式

-16-

硬化時間 (s) :42 自由密度 (kg/n³) :24 気泡構造 :数細

実施例2

サッカロース、プロピレングリコール及び水の 溶液にプロピレンオキシドを付加して得られるヒ ドロキシル価380のポリエーテル100g、 ・ 発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテル

発泡体安定剤としてのショギックホッニコポリマー28、

水3.8m、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン3gを混合した。 この混合物100gを実験室用抗拌器を使用して噴射剂としての1,1,1,3,3,3,3ーヘキサフルオロブロバン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4.4′ージイソシアナトジフェニルメタン152gと共に発泡させた。硬質のポリカレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) :10 硬化時間 (s) :40

特期平 2-235982(6)

自由密度 (kg/m²) : 2 2 気泡機造 : 微細

奥施例3

サッカロース、プロピレングリコール及び水の 静液にプロピレンオキシドを付加して得られるヒ ドロキシル価380のポリエーテル100s、

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテル コポリマー 2 g、

水3.8g、及び

ジメチルシクロヘキシルアミン 3 gを混合した。 この混合物 1 0 0 gを実験室用提择器を使用して噴射剤としての 2 , 2 , 4 , 4 ーテトラフルオロブタン 1 5 gと完全に混合した。

この混合物を相製 4、4′ージイソシアナトジフェニルメタン 1 5 2 gと共に発泡させた。硬質のポリウレダン発泡体が得られた。発泡及び物理的データ

務導時間	' (s)	: 1 0
硬化時間	(s)	: 3 9
自由密度	(kg/m [*])	: 2 1

-19-

硬化時間	(s)	:1 2 0
自由密度	(kg/m ³)	: 7 5
压缩轮密度	(kg/m ²)	: 3 5 0
気泡構造		: 改組

实施例5

トリメチロールブロバンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価950のポリ エーテル50。

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価 5 6 のポリエーテル 4 0 s.

水〇、 5.8及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2gを混合した。

この混合物 1 0 0 8を実験 室用 优拌器を使用して噴射剤として本発明に従う 1 , 1 , 1 , 3 , 3 , 3 ーヘキサフルオロプロバン 1 0 gと完全に混合した。

この混合物を相製 4 , 4 ′ ージイソシアナトジ フェニルメタン 1 6 4 gと共に発泡させた。 疑賞

気泡構造 実施例 4

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル価950のポリエーテル50g、

トリノチロールプロパンにプロピレンオキンド を抵加して得られるヒドロキシル化価 5 6 のポリ エーテル 4 0 g、

水0.5g及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2gを混合した。

この混合物 1 0 0 gを実験室用撹拌器を使用して噴射剤としての 1 、1、1、3、3、3 へへキサフルオロー 2 ーメチルプロパン 1 0 gと完全に混合した。

この混合物を粗製4、4′ージイソシアナトジフェニルメタン 1 6 4 gと共に発泡させた。 硬質の固体のポリウレタンプラスチックが得られた。 発泡及び物理的データ

誘導時間 (s) :75

- 20 -

の固体のポリウレタンプラスチックが得られた。 発泡及び物理的データ

勝導時間	(s)	: 8 3
硬化時間	(s)	:136
自由密度	(kg/m ³)	: 7 0
圧縮総密度	(kg/m ¹)	: 3 5 0
気泡構造		:敬細

实施例 6

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル価 9 5 0 のポリ エーテル 6 0 s、

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価 5 6 のポリエーテル 4 0 g、

水 0 . 5 g及び

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー 2 gを混合した。.

この混合物 1 0 0 gを実験室用提择器を使用して噴射剤として2.2.4.4 ーテトラフルオロブタン 1 0 gと完全に混合した。

特開平 2-235982(7)

この混合物を粗製4.4′ージイソシアナトジ フェニルメタン1648と共に発泡させた。硬質 の固体のポリウレタンプラスチックが得られた。 発泡及び物理的データ

勝導時間	(8)	: 8 3	
硬化時間	(s)	: 1 3 8	
自由密度	(kg/m')	: 6 8	
圧縮能密度	(kg/m³)	: 3 5 0	
気泡構造		:散細	

奥施例7

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル化価56のポリ エーテル918、

モノエチレングリコール98及び

水〇、1gを混合した。

この混合物100gを実験室用攪拌器を使用し て1.1.1.3.3.3 - ヘキサフルオロー2 - メ チルプロパン15gと完全に鹿合した。

この混合物を4.4′ージイソシアナトジフェ ニルメタン56gと共に発泡させた。強靱で弾性

- 23 -

誘導時間	(s) : 3 6
硬化時間	(s) :1.08
自由密度	(kg/m ³) : 1 2 1
気泡構造	: 改 細
実施例 9	

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル化価56のポリ エーテル91m

モノエチレングリコール98及び

水〇、18を混合した。

この混合物! 0 0 gを実験室用撹拌器を使用し て噴射剤としての2,2,4,4ーテトラフルオロ プタン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製 4,4′ージイソシアナトジ フェニルメタン56gと共に発泡させた。強靱で 弾性のあるポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

防導時間	(s)	: 3 8	
硬化時間	(s) ·	: 1 0 8	٠.
自由密度	(kg/n ³) ·	:117	

のあるポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ (s) : 3 3 誘導時間. :112 硬化時間 (s) (kg/m') : 1 3 1 自由密度 : 3 5 0 (kg/m') 压缩轮密度 :微細 気泡構造 .

実施例8

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル化価56のポリ エーテルタ18、

モノエチレングリコール9&及び

水0、1gを混合した。

.この混合物100gを実験室用撹拌器を使用し て噴射剤1,1,1,3,3,3ーヘキサフルオロブ ロパン15gと完全に混合した。

この混合物を粗製4,4′ージイソシアナトジ フェニルメタン56gと共に発泡させた。強靱で 弾性のあるポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

-- 24 --

: 政 把 気泡構造 实施例 1 0

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル化価56のポリ エーテル1008、

* 3 g.

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテル コポリマー18、及び

ジプチル銀ジラウレート0.05gを混合した。 この混合物100gを実験室用撹拌器を使用し て噴射剤としての1.1.1.3.3.3-ヘキサフ ルオロー2ーメチルプロパン10まと完全に混合

この昆合物をトルイレンジイソシアネート41 gと共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体

発泡及び物理的データ

: 8 誘導時間 (s) :105 硬化時間 (s) 自由密度 (kg/m2) : 2 8

- 26 -

特閉平 2-235982(8)

気泡構造

: 数 細

灾施例 1 1

トリノチロールプロパンにプロピレンオキシドを付加して得られるヒドロキシル化価56のポリエーテル100g、

水 3 g、

発泡体安定刺としてのシロキサンポリエーテルコポリマー lg、及び

ジブチル協ジラウレート 0.05gを混合した。 この混合物 100gを実験室用撹拌器を使用して噴射利としての1,1,1,3,3,3,3ーヘキサフルオロブロバン10gと完全に混合した。

この混合物をトルイレンジイソシアネート41gと共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

誘導時間	(s)	: 8
硬化時間	(s)	:103
自由密度	(kg/m³)	: 2 6
気泡精造		: 敬 細

- 27 -

1. 噴霧されるべき物質と、 酸噴霧されるべき 物質を含むスプレーを形成することができる噴射 剤を含有して成り、 酸噴射剤が、式、

C X ,- C Y ,- R

式中,

X 蓝の各々は独立に水素又はフッ素を変し、 Y 藍の各々は独立に水素、フッ果又はCF₁を

R は C H , F 、 C H F , C H , C F , C F , C F , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C H , C

上式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2 個のフッ数原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも! 権を含んで 成ることを特徴とする噴霧可能な組成物。

2. 前記ポリフルオロアルカンが3-7個のファ 素原子を含む上記!に記載の噴霧可能な組成物。

3 . 前記ポリフルオロアルカンのCX;蒸が、 CF;、CHF;又はCH;であり、CY;蓋が

実施例12

トリメチロールプロパンにプロピレンオキシド を付加して得られるヒドロキシル化価 5 6 のポリ エーテル 1 0 0 s、

ж 3 в.

発泡体安定剤としてのシロキサンポリエーテルコポリマー I g、及び

ジブチルペジラウレート 0.05gを配合した。 この配合物 100gを実験 室用提择器を使用して噴射剤としての 2.2.4.4ーテトラフルオロブリン 10gと光全に混合した。

この混合物をトルイレンジイソシアネート 4 1 gと共に発泡させた。柔軟なポリウレタン発泡体が得られた。

発泡及び物理的データ

銹	群時	稒		(s)			:	8					
硬	化時	(A)		(s)			:	ı	0	8			
ė	由唐	度		(u g .	/m³)	,	:	2	5				
爽	泡構	选					:	歐	細				
本	発 明	の主	よる特	微及	び腹	様は	Ŋ	F	ŋ	٤	お	ņ	で

- 28 -

CHI、CHF、CFI又はC(CFI)Hである、 上記1に記載の噴霧可能な組成物。

4. 前記ポリフルオロアルカンが、 X a、 Y a及び R が下記の組み合わせ、

х,	Y 2	R
F,	Н,	CH,F
F,	HF	CH,F
F,	Н 2	CHF ₂
HF.	F.	CH,F
F ₁	HF	CH 3
Н 3	F.	CH,
F,	۴,	CF :- CH :
F ₃	NF	CF 3 - CH 3
F ₃	H 2	CF a - CFH 2
F.	н,	CHCH.
Н 3	F s	CF 2 - CH 3
F a	Н з	CF,-CH,
F,	HCF 3	CH 3
F,	н.	CH,-CH,-CH,
F,	H .	-си(сн,)-сн,
F,	Н 2	CF,

特開平 2-235982(9)

のいずれかである化合物である、上記)に記載の「韓可能な組成物。

- 5. エーロゾルである上記!記載の噴霧可能な 組成物。
- 6. 噴射剤の存在下にプラスチックを発泡させ ることより成るプラスチック発泡体組成物を形成 する方法において、腹噴射剤が、式、

式中、

X基の各々は独立に水素又はフッ素を表し、 Y基の各々は独立に水素、フッ素又はCFiを

R は C H : F 、 C H F : 、 C H : 、 C F : 、 C F : - C H : 、 C F : C H : F 、 C H : - C H : 、 C H : C H : C H : C H : C H : C H : C H : C H : C H : C H : C 表 し 、

上式のポリフルオロアルカンは少なくとも 2 個のフッ素原子を含む、

のポリフルオロアルカン少なくとも!種を含んで 皮ることを特徴とする方法。

7. 前記ポリフルオロアルカンが3-7個のフッ

-31-

F,	Н 2	CF 2-CH 2
F,	HCF :	CH,
Fs	Н в	CH :- CH:- CH:
F.	н,	-CH(CH;)-CH;
F,	н,	GF,

のいずれかである化合物である、上記 6 に配敷の 方法。

- 10. 前記プラスチック発泡体組成物が、イソシアネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル又はフェノールーホルムアルデヒド縮合物をベースとする発泡体である上記.6 に記載の方法。
- 1 1 . イソシアネートをベースとする発泡体が ポリウレタン又はポリイソシアスレートである上 記 6 に記載の方法。
- 12. 噴射剤の存在下にブラスチック材料を発 泡させることにより製造された独立気泡ブラスチッ ク発泡体組成物において、腹噴射剤が、式、

式中、

X基の各々は独立に水索又はフッ素を表し、

業原子を含む上記6に記載の方法。

- 8. 前記ポリフルオロアルカンのCX.基が、CFi、CHF.又はCHiであり、CY.基がCHi、CHF、CFi又はC(CFi)Hである、上記6に記載の方法。
- 前記ポリフルオロアルカンが、X 1、Y 1及 びRが下記の組み合わせ、

χ,	у,	R
F,	н.	CH .F
F:	HF	CH . F
۶,	н.	CHF:
KF,	F,	CH.F
F.	HF	CH :
н,	F,	CH ,
F s	F.	CF;-CH;
F ₃	11 F	CF 2 - CH 3
F,	Н 2	CF:-CFH:
F,	H.	CH 2 - CH 2
н,	F.	CF :- CH :

- 32 -

Y基の各々は独立に水素、フッ素又は CFiを表し、

R 位 C H 1 F 、 C H 1 、 C H 1 、 C F 1 、 C F 1 、 C F 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 、 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H 1 C H

上記式のポリフルオロアルカンは少なくども 2°個のファ東原子を含む、

- のポリフルオロアルカン少なくとも 1 種を含んで 広ることを特徴とする独立気泡ブラスチック発泡 体組成物。
- 13、前記ポリフルオロアルカンが3~7個のフッ素原子を含む上記12に記載の独立気泡ブラスチック発泡体組成物。
- 14. 前記ポリフルオロアルカンのC X i 基が、CF i、CHF i 又はCH i であり、C Y i 基がCH i、CHF、CF i 又はC(CF i)H である、上記 1 2 に記載の独立気泡ブラスチック 発泡体組
- 15.前記ポリフルオロアルカンが、 X s、 Y s B び R が下記の組み合わせ、

特開平 2-235982(10)

х,	Υ,	R	16.発泡体材料が噴射剤及び絶縁ガスの存在
F,	н,	CH , F	下に製造される上記12に記載の独立気泡ブラス
F,	HF	CH,F	チック発泡体組成物。
F,	Н,	CHF,	17.式、
HF a	F ₂	CH ₂ F	$C X_1 - C Y_2 - R$
F 3	HF	CH,	式中、
н.	F.	CH 2	X基の各々は独立に水奈又はフッ森を表し、
			Y 基の各々は独立に水素、フッ素又は C F 1を
F,	F s	CF 3-CH 3	表し、
F,	HF .	CF:-CH;	R tt C H 1 F 、 C 'H F 1、 C H 1、 C F 1、 C F 1
F 2	H ₂	CF;-CFH;	- C H 3. C F , C H , F . C H , - C H , C C H , C
F ₁	H ₂	CH 2 - CH ,	H : C H :、又は C H (C H :)- C H :を表し、
н "	F ₂	. CF a - CH s	上記式のポリフルオロアルカンは少なくとも2
F,	H z	CF ₂ -CH,	個のフッ素原子を含む、
F x	HCF 3	CH,	のポリフルオロアルカン少なくとも1種、又は前
F,	Н 2	CH 2-CH 2-CH 3	記ポリフルオロアルカン少なくとも1種と慣用の
F ₃	H 2	-CH(CH ₃)-CH ₃	噴射剤又は脱油剤及び洗浄剤との混合物を含んで
F ₃	H 2	CF a	成ることを特徴とする、電気工業に有用な脱油剤
のいずれかて	ある化合物で	ある、上記12に記載	又は洗净剤。

の独立気泡ブラスチック発泡体組成物。

- 35 ~

- 36 -

第1貝の続き		·	
®Int. Cl.⁵	識別記号	庁内整理番号	
C 23 G 5/00 //(C 11 D 7/50		8722-4K	
7:30)		6779-4H	
⑫発 明 者 アル	ブレヒト・マルホ	ドイツ連邦共和国デー5090レーフエルクーゼン 1 ・カノ	ルル
ルト		ードウイスベルクーシュトラーセ 329	
@発 明 者 ミヒ	ヤエル・ネゲレ	ドイツ連邦共和国デー5000ケルン80・ボルフス カウル	6

```
ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN
L1
     1989-357976 [49]
                        WPINDEX
AN
DNC C1989-158662
     1,1,1,4,4,4-Hexa fluoro-butane - useful as non-ozone-layer-damaging
ΤI
     blowing agent and insulating gas in plastic foam prodn..
DC
     A25 A60 E16
     BIELEFELDT, D; LAMBERTS, W; MARHOLD, A; NEGELE, M; SOMMERFELD, K D;
IN
     SOMMERFELD, K
     (FARB) BAYER AG
PA
CYC 20
                     A 19891206 (198949) * GE
PΙ
     EP 344537
         R: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE
                     A 19891207 (198950)
     DE 3818692
                     A 19891227 (199006)
     NO 8902099
                     A 19891202 (199008)
     DK 8902656
                     A 19891202 (199010)
     FI 8902623
                                                                      <--
                     A 19900131 (199011)
      JP 02029440
                     A 19900605 (199026)
     US 4931482
                                                  6
                      B 19920311 (199211)
     EP 344537
          R: BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE
      DE 58900941
                     G 19920416 (199217)
                      C 19920507 (199219)
                                                  4
      DE 3818692
                                                       C08J009-14
      ES 2030238
                      T3 19921016 (199246)
                                                       C08J009-14
                      B 19930817 (199335)
      JP 05055544
                                                       C08J009-14
                      B 19930816 (199338)
      NO 173282
                      B 19940331 (199416)
                                                       C08J009-14
      FI 91531
                      B 19940425 (199420)
                                                       C08J009-14
      DK 168576
                                                       C08K005-02
                      C 19940712 (199431)
      CA 1330685
 ADT EP 344537 A EP 1989-109004 19890519; DE 3818692 A DE 1988-3818692
      19880601; JP 02029440 A JP 1989-134848 19890530; US 4931482 A US
      1989-355530 19890522; EP 344537 B EP 1989-109004 19890519; DE 58900941 G
      DE 1988-3818692 19880601; DE 3818692 C DE 1988-3818692 19880601; ES
      2030238 T3 EP 1989-109004 19890519; JP 05055544 B JP 1989-134848 19890530;
      NO 173282 B NO 1989-2099 19890525; FI 91531 B FI 1989-2623 19890530; DK
```

168576 B DK 1989-2656 19890531; CA 1330685 C CA 1989-600696 19890525

FDT ES 2030238 T3 Based on EP 344537; JP 05055544 B Based on JP 02029440; NO 173282 B Previous Publ. NO 8902099; FI 91531 B Previous Publ. FI 8902623; DK 168576 B Previous Publ. DK 8902656

PRAI DE 1988-3818692 19880601

REP 1. Jnl. Ref; US 4706683; US 3706683

IC ICM C08J009-14 ICS C08G018-14; C08K005-02; C08L005-04; C08L075-04

ICI C08L075:04

AB EP 344537 A UPAB: 19930923

1,1,1,4,4,4-Hexafluorobutane (I) is useful as a blowing agent and insulating gas in the prodn. of plastic foams (II).

Specifically, amt. of (I) used is 2-30 (pref. 2-15, esp. 2-8) wt.% w.r.t. (II); (II) are isocyanate-based foams, esp. polyurethane and polyisocyanurate foams.

ADVANTAGE - Unlike prior-art CFC-based blowing agents, (1) does not damage the ozone layer.

0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: A08-B04; E10-H02B; N01-A01; N06-C